

No title available

Publication number: JP2726712 (B2)

Publication date: 1998-03-04

Inventor(s): ISHIMOTO TSUKASA.; GOTO KAZUYUKI.; KAWAKAMI SHUGO

Applicant(s): ARAKAWA CHEM IND CO LTD.; ARAKAWA KAGAKU KOGYO KK

Classification:

- International: C09J133/08; C09J133/04; C09J167/00; C09J167/02; C09J153/04; C09J103/74; C09J133/06; C09J133/04; C09J167/00; C09J193/00; C09J193/00; (IPC1-7); C09J193/04; C09J133/08; C09J167/02

- European:

Application number: JP19920148457 19920512

Priority number(s): JP19920148457 19920512

Also published as:

 JP6311137 (A)

Cited documents:

 JP63241084 (A)

 JP64016682 (A)

 JP4114079 (A)

Abstract of JP 6311137 (A)

PURPOSE: To obtain the composition having excellent tackiness and adhesiveness at normal temperature and adhesiveness at high temperature by compounding an emulsion of an acrylic polymer with an emulsion of a specific tackifier resin having high softening point. **CONSTITUTION:** The objective composition contains (A) an emulsion of an acrylic polymer composed mainly of a (meth)acrylic acid ester and (B) an emulsion of a tackifier resin having a softening point of 150-195 deg.C and produced by reacting (i) a resin acid containing a resin acid dimer (e.g. polymerized tall oil resin) with (ii) a polyhydric alcohol. The component (i) can be produced e.g. by reacting a resin acid monomer (e.g. rosin) in a solvent (e.g. toluene) containing a catalyst (e.g. sulfuric acid) at 40-160 deg.C for 1-5hr.; The component B can be emulsified e.g. by dissolving the component B in a solvent such as benzene, adding an emulsifier (e.g. an alkyl sulfate) and softened water to the solution, emulsifying with a high-pressure emulsifier and removing the solvent under reduced pressure.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2720712号

(45) 発行日 平成10年(1998) 3月4日

(24) 登録日 平成9年(1997)11月21日

(51) Int. Cl. ⁶	特許庁番号	庁内登録番号	F I	特許庁登録部
C 0 9 J 135/08			C 0 9 J 133/08	
167/02			167/02	
B C 0 9 J 103/04			193/04	

請求項の数 2 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平4-146457	(73) 特許権者	000168414 荒川化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号
(22) 出願日	平成4年(1992)5月12日	(72) 発明者	石本 司 大阪府城東区今福南3丁目4番33号荒川化学工業株式会社研究所内
(85) 公開番号	特開平5-311157	(72) 発明者	後藤 裕志 大阪府城東区今福南3丁目4番33号荒川化学工業株式会社研究所内
(43) 公開日	平成5年(1993)11月22日	(72) 発明者	川上 修吾 大阪府城東区今福南3丁目4番33号荒川化学工業株式会社研究所内
		審査官	川上 純男

最終頁に渡す

(54) 【発明の名称】 水性粘着剤組成物

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルを主成分とするアクリル系重合体のエマルジョンと、 (2) 糊糊酸ダイマーを60重量%以上含有してなる糊糊酸及び多価アルコールを反応せしめて得られ、かつ軟化点が150℃を越え185℃以下である粘着付与糊糊酸のエマルジョンを含有してなることを特徴とする水性粘着剤組成物。

【請求項2】 アクリル系重合体のエマルジョン100重量部(固形分換算)に対して、粘着付与糊糊酸のエマルジョンを2〜4重量部(固形分換算)配合してなる請求項1記載の水性粘着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明上の利用分野】 本発明は、アクリル系重合体のエ

2

マルジョンに高軟化点の粘着付与糊糊酸のエマルジョンを配合してなる水性粘着剤組成物に関する。更に詳しくは、常温でのタック、粘着力及び高温(一般にも0〜100℃程度の温度)での接着性に優れた水性粘着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 水性エマルジョン型粘着剤は有機溶剤型粘着剤に比べて、大気汚染がないこと、安全衛生に優れていること及び有害物質に露すること等の優々の利点を有するため、近年急速に有機溶剤型から水性エマルジョン型に転換される傾向にある。こうして、水性エマルジョン型粘着剤の用途が拡大するにつれて、求められる性能もより高度になり、かかる要求性能の一端にポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン基材に対する高温での粘着力が重視されている。このような性能が要求

これは用途としては、たとえば自動車やエンジンの部分、
建築材料、自動車や機械部品などがあがる。

【01045】一般に、アクリル系重合体のエマルジョンに水溶性ロジン、ロジングリセロールエステル等の粘着剤と親油性の増粘剤を配合することによりホリオリフィン基材に対する接着力を改善することが行われているが、この場合適度の接着力をいくぶんかは改善できるものの高温での接着力の問題に關しては未だ改良されていない。され ちる程度高温での接着力の問題を改良できないものは、かえって室温でのタック 接着力が低下する傾向がある。

【0004】
【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記のタック、接着力、および前記での接着力に優れた水性エマルジョン塗の粘着剤組成物を提供することを目的とする。

【0095】
 【詳細を解説するための手帳】本発明者は、既述のアクリル系高粘度のマルゲシオンに粘着付着剤樹脂のマルゲシオンを配合してなる水性粘着剤組成物の有する上記課題に鑑み、鋭意研究を重ねた結果、粘着付着剤樹脂として特定の高軟化点の粘着付着剤樹脂を用いてなる水性粘着剤組成物を使用した粘着付着剤は、ポリアセティックに対する常温でのタック、接着力はもとより、高温での接着力が同時に付与できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0066】すなわち、本発明は、(1) アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルを主成分とするアクリル系重合体のエマルジョンと、(2) 糊剤成分であるものを重量%以上含有する糊剤組成物と多量アルコールを反応せしめて得られ、かつ軟化点が15℃を越え、85℃以下である粘着付着糊剤層のエマルジョンを含有するものとを特徴とする水性粘着剤組成物に関する。

【0067】本発明において用いるアクリル系重合体のエマルジョンとは、一般に互極のアクリル系接着剤等に用いられているエマルジョンと使用できる。該アクリル系重合体のエマルジョンは、通常アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルを乳化重合の方法として行なわれる一様法又は重合法、モノマー逐次添加重合法、乳化モノマー逐次添加重合法、シード重合法等に付することにより製剤に調整することができ、

【0968】ことで、使用されるアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル（以下、「メタ」アクリル酸エステルとす）モノマーとしては「メタ」アクリル酸メチルエステル、「メタ」アクリル酸エチルエステル、「メタ」アクリル酸ブチルエステル、「メタ」アクリル酸ヘキシルエステル、「メタ」アクリル酸オクチルエステル、「メタ」アクリル酸デシルエステル、「メタ」アクリル酸ドデシルエステル、「メタ」アクリル酸ステアリルエステル等を用いることができる。これらの一種または二種以上を併用して用いてもよい。

であるには、概ね以上を混合して用いる。また、得られたエマルジョンに安定性を付与するため糊状（メタ）アクリル酸、アクリルエステルの一部に換えて（メタ）アクリル酸を少量使用することができる。さらに所望により（メタ）アクリル酸系エマルジョンの粘着性を得ない程度において、共重合可能なモノマー、たとえば、酢酸ビニル、スチレン等を併用することもできる。これら（メタ）アクリル酸系エマルジョンを主成分とする重合体のガラス転移温度は通常、 -70°C 以上程度、好ましくは -60°C 〜 -10°C である。 0°C を越える場合にはタックが著しく低下し好ましくない。また、アクリル系重合体のエマルジョンに用いられる乳化剤にはアニオン系乳化剤、部分ケン化ポリビニルアルコール等が使用でき、その使用量は重合体 100g に $1\sim 5$ 重量部に対して通常より、 $1\sim 5$ 重量部程度、好ましくは、 $0.5\sim 3$ 重量部である。

【0009】 他方、本発明の水溶性粘着剤組成物中の一成分である高酸化点の粘着剤は、糊状のメタルジオンに用いる高酸化点の粘着剤や糊状物として、糊剤、糊剤ダイマーを 60 重量%以上含有する糊剤組成物及び多価アルコールを反応させて得られ、軟化温度が 15°C 以上を越え、 185°C 以下の糊剤組成物を使用することによって結露とされる。好ましくは軟化点が 15°C 〜 165°C であるもの。軟化点が 15°C 以下の場合にはアクリル系粘着剤組成物の高湿強度力が低下する傾向があり、軟化点が 185°C を越える場合には、アクリル系粘着剤組成物の相対湿度のタック、アクリル系粘着剤のエマルジョンとの相溶性が著しく低下する傾向がある。

〔10101〕として、樹脂酸ダイマーとは、通常、重合ロジンを表れるものであるが、ガムロージ、クマロロジン、トルルロジン等のロジン、各種の樹脂酸モノマーの王に二重化物質があげられる。樹脂酸ダイマーを製造する方法は特に制限される。この方法を採用することゝでき、たとえばロジンの等の樹脂酸モノマーを縮合、フッ化水素、塩化アルミニウム、四塩化チタン等の触媒を含むトルエン、キシレン等の溶媒中、温度40〜180℃程度で、1〜8時間連続反応させる方法が知られる。得られる反応生成物中に占める樹脂酸ダイマーの割合は反応温度、反応時間により異なり、樹脂酸モノマーが完全に二重化される樹脂酸ダイマー生成物と得られる場合の他、未反応の樹脂酸モノマーと樹脂酸ダイマーとの混合物が得られる場合があるが、本発明に樹脂酸ダイマーを含有する樹脂酸として開示している場合も使用できる。また、本発明では重合反応の粘着付与樹脂酸とすなはて、樹脂酸ダイマー生成物に比べて、樹脂酸ダイマーの含有率は10重量%よりである。

【0011】かかる脂溶性染料を含有してなる樹脂膜の具体例としてはトル系系着色ロジン（商品名「シルバタック149」、アリゾナケミカル社製）、ウツ系系着色ロジン（商品名「ダイヤモンド」、ハーキュレス社製）、ガン系着色ロジン等があげられる。

【0012】なお、本発明の多価アルコールと反応させる樹脂酸ダイマーを80重量%以上含有してなる樹脂酸の原料にあたっては、前記反応に前掲である樹脂酸ダイマー単独物、または反応前の樹脂酸モノマーと樹脂酸ダイマーとの混合物をそのまま使用できる他、これら反応生成物にさらに樹脂酸モノマーを加えて、樹脂酸ダイマーを80重量%以上含有してなる樹脂酸を調整することとなる。

【0013】多価アルコールとして、得られる高軟化点の結着付与樹脂酸である樹脂酸エステルの分子重および軟化点を調整して適宜に選択すればよく、たとえばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等の二価アルコール、グリセリン等の三価アルコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ポリグリセリン等の四価以上のアルコール等があげられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。

【0014】前記樹脂酸エステルの製造法としては通常のエステル化反応を採用すればよく、たとえば樹脂酸ダイマーを80重量%以上含有してなる樹脂酸および多価アルコールを溶媒の存在下または不存在下に、250〜280℃程度で1〜8時間加熱加熱水反応させる方法によればよい。ここで溶媒としてベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒を使用するのがよい。

【0015】また、樹脂酸ダイマーを80重量%以上含有してなる樹脂酸および多価アルコールの仕込み比率は特に制限されず、得られる樹脂酸エステルの水酸価が5〜100程度の範囲となるように調整すればよい。通常は樹脂酸ダイマーを80重量%以上含有してなる樹脂酸のカルボキシル基当量に対し、1.0〜2.0当量程度の水酸価を有する量の多価アルコールを使用するのがよい。

【0016】上記で得られた高軟化点の結着付与樹脂酸をエマルジョン化するために使用する乳化剤として、 α -オレフィン系非イオン性物質、アルキルサルファート、アルキルフェニルサルファート、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルファート、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルのアルコホール誘導体のハーフエステル塩、ロジン石鹸等のアニオン系乳化剤、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等のノニオン系乳化剤を例示できる。また、乳化剤量は特に限定されないが通常、結着付与樹脂酸100重量部に対し、固形分換算で1〜10重量部程度、好ましくは1〜5重量部である。10重量部を超えると場合によっては結着剤の耐水性が低下する。1重量部を満たさない場合に保乳化時の樹脂エマルジョンの安定性が悪くなる。

【0017】高軟化点の結着付与樹脂酸をエマルジョン化する方法としては、前記樹脂酸エステルをベンゼン、トルエン等の溶媒に溶解したものを乳化剤と軟水を添加し、高圧乳化機を用いてエマルジョン化したものを減圧

下に溶媒を除去する方法、または、樹脂の軟化点が約90℃以下となるよう少量のベンゼン、トルエン等の溶媒を混合し、ついで乳化剤を練り込み、さらに溶媒を徐々に添加して徐々に乳化させてエマルジョンを得たものを減圧下に除去またはそのまま使用する方法、あるいはオートクレーブ中にて樹脂の軟化点以上で昇蒸して乳化剤を練り込み熱水を徐々に添加して徐々に乳化させてエマルジョン化する方法等あげることができ、いずれの方法によってもよい。

【0018】本発明の水溶性結着剤組成物はアクリル系重合体のエマルジョンの固形分換算量100重量部に対して、高軟化点の結着付与樹脂酸のエマルジョンの固形分換算量が2〜40重量部程度の範囲で配合して使用するのが好ましい。特に好ましいのは7〜15重量部である。結着付与樹脂酸のエマルジョンの添加量が2重量部に満たない場合には十分な高粘着性を付与することが困難となり、40重量部を超える場合には接着力の低下のみならず結着剤が固くなりタックも低下するため好ましくない。

【0019】本発明の水溶性結着剤組成物は必要に応じて消泡剤、増粘剤、充填剤、酸化防止剤、耐水化剤、造膜助剤等を若干使用してもよい。

【0020】

【実施例】本発明の水溶性結着剤組成物は、従来のアクリル系結着剤の使用されていた従来の用途に極めて好適に使用できる。特にポリオレフィン基材に対し、特に高速度の接着力、タック及び高速度の接着力に優れたアクリル系結着剤組成物を提供することができる。したがって、自動車のエンジン部分、駆動部品、自動車の車体等の高温にさらされる場所での用いられるラベル、シート、粘着テープ、両面接着テープ等に特に好適に用いられる。

【0021】

【実施例】以下に製造例、実施例及び比較例をあげて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。尚、例中、部及び%は特記しない限りすべて重量基準である。

【0022】製造例1（アクリル系重合体のエマルジョンの製造）

(1) 水44.46部

(2) アニオン系乳化剤（商品名ハイテノールS、固形分9.9%、製一工業薬品（株）製）9.90部

(3) アクリル酸ブチルエステル43.90部およびアクリル酸1.90部

(4) 熱媒（過熱油カリウム）0.23部、pH調整剤（重碳酸）0.11部および水0.04部

を併用し、溶剤室、減圧オートおよび窒素導入管を備えた四つ口フラスコ中、70℃の過熱ガス気流下で、上記

(1)および(2)を溶解した後、減圧下に上記(3)および(4)の合計の1/10量を添加し70℃で加熱

7

ガス気流下に30分間予備反応を行ない、その後、

(3) および(4)の合計の9/10量を2時間かけて滴下し、滴下直後を行なった。(3) および(4)の全量を滴下し終った後、1時間先施反応を70℃で行ない、装置に冷却後、160メッシュ金網5回を行ないながら取り出し、固形分45.7%のアクリル系重合体のエマルジョンを得た。

【0023】製造例2(高軟化点の粘着付与剥離層の製造)

原料純置、冷却管、分水器および蒸気導入管を備えた反応装置に樹脂酸ダイマーを60%含有するガム系重合ロジン160部(ガムロジン34部とガムロジンの樹脂酸ダイマー60部からなる樹脂酸)、ペンタエリスリトール14部を仕込んだ後、蒸気ガス気流下に系内温度が250℃となるまで加熱した。同温度で2時間反応させた後、さらに280℃まで升温し、同温度で7時間反応させた。その後、減圧下に低沸点成分を除去し、樹脂酸のペンタエリスリトールエステル(粘着付与剥離層)を得た。軟化点は155.4℃、酸価13.3、水酸価641。熱源(オートナー)は11であった。

【0024】製造例3~6(高軟化点の粘着付与剥離層の製造)

樹脂酸および多価アルコールの仕込量を表1に示すように代えた他は製造例2と同様に行った。得られた粘着付与剥離層の組成は表1に示す。

【0025】実施例1

製造例2で得た粘着付与剥離層100部をトルエン60部(2)60%にて約1時間溶融した後、80℃まで冷却してアニオン系乳化剤(ドデシルベンゼンサルホン酸ナトリウム)を固形分換算で3部および水160部を添加し75℃にて1時間強撹拌し予備乳化を行なった。得られた予備乳化物を高圧乳化機(マントウウリン社製)により300kg/cm²の圧力で高圧乳化して乳化物を得た。次いで、減圧蒸留装置に剪断乳化物200部を仕込み50℃、100mmHgの条件下に6時間減圧蒸留を行ない固形分50%の粘着付与剥離層のエマルシ

8

ョンを得た。このようにして得た粘着付与剥離層のエマルジョン10部(固形分換算)と製造例1で得られたアクリル系重合体のエマルジョン90部(固形分換算)を混合し、さらにアクリル系の増粘剤としてブライデルムSE-60(日本アクリル社製)の、を部(固形分換算)を添加しアンモニア水にて稀釈させて水性粘着剤組成物を得た。

【0026】実施例2~3および比較例1~3

製造例1において、アクリル系重合体のエマルジョンの配合量、または粘着付与剥離層の種類もしくは粘着付与剥離層のエマルジョンの配合量を表2に示すように代えた他は実施例1と全く同様に行ない、各種の水性粘着剤組成物を得た。

【0027】(性能評価) 実施例および比較例にて調製した水性粘着剤組成物を乾燥後の膜厚が30μmとなるように厚さ40μmのポリエステルフィルムに塗布し、105℃の恒温乾燥中に30分間乾燥し、粘着シートを作成して各種試験を行なった結果を表2に示す。

【0028】各種試験は以下の方法による。

【0029】(接着力)：測定温度26℃と80℃において、引張速度300mm/分で、180度剥離したときの、接着力(g/cm)を測定した。接着体は、ポリプロピレン板(PP)である。

【0030】(タック)：JIS Z 0237に記載されたJ. Dow法により試験温度10度、測定温度26℃で測定した。表2中の数値はBall No. を示す。

【0031】(凝聚力)：JIS C 2107により、貼付面積25×25mm²、荷重10gで、対ステンレス板に対する、40℃での1時間後のずれ(mm)を測定した。

【0032】(シートの張り)：乾燥後の粘着シートを自重で判定した。×は張りのあるものを、○は張りのないものを示す。

【0033】

【表1】

39

	炭 酸 酸		多価アルコール		性 質		
	ガムロジ ン (部)	炭酸酸ダ イマー (部)	ペンタ エリス リトール (部)	グリセ リン (部)	軟化点 (℃)	融点 (℃)	水酸 基価
製造例2	34	66	14	0	165	13.3	41
製造例3	15	85	10	0	168	13.1	20
製造例4	30	70	10	0	152	13.4	39
製造例5	64	36	14	0	135	13.0	41
製造例6	100	0	12	0	99	12.1	25

【0034】

本 表【表2】

	アクリル系底 合体の エマル ジョン (部)	粘着付与剤樹脂のエ マルジョン 使用した 粘着付与 剤樹脂の 種類 (部)	性 能 評 価					
			接着力		タ ック 力 (mm)	張 力	濡り	
			20 ℃	60 ℃				
実施例1	90	製造例2	10	1.30	0.55	2	6.0	○
実施例2	90	製造例3	10	1.25	0.65	3	6.0	○
実施例3	90	製造例4	10	1.30	0.57	9	6.0	○
比較例1	90	製造例5	10	1.28	0.23	9	6.0	○
比較例2	90	製造例6	10	0.95	0.01	9	6.0	○
比較例3	100	-----	0	0.60	0.01	11	6.0	○

フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 昭61-241064 (J P, A)

特開 昭61-15882 (J P, A)

特開 平4-214579 (J P, A)